电化学方法研究凤尾草提取物对碳钢在酸洗液中的腐蚀抑制作用*

陈文[1] 韦奉[2]

1. 楚雄师范学院化学与生命科学学院，楚雄，675000

2. 国家石油天然气管材工程技术研究中心，宝鸡，721008

摘要：利用线性极化、动电位极化曲线、电化学阻抗谱等方法研究了凤尾草提取物对 Q235 碳钢在 1 mol·L^{-1} HCl 和 0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液中的腐蚀抑制性能。结果表明，在两种酸溶液中凤尾草提取物均可明显减缓碳钢的腐蚀，作用机制为“几何覆盖效应”；且其缓蚀性能随缓蚀剂浓度的增大而增强，最高缓蚀率均在 85 %以上。凤尾草提取物中的缓蚀剂分子在碳钢表面的吸附具有自发性，包括物理-化学吸附过程，同时满足 Langmuir 和 Dhar-Flory-Huggins 等温吸附方程。

关键词：Q235 碳钢；凤尾草提取物；缓蚀；线性极化；动电位极化曲线；电化学阻抗图谱

中图分类号：TG174,14　　　　**文献标识码**：A

Electrochemical Investigation of Inhibition Effect of *Pteris multifida Poir* Extractive on the Carbon Steel Corrosion in Pickling Solution

CHEN Wen, WEI Feng

1. Department of Chemistry and Life Science, Chuxiong Normal University, Chuxiong 675000, China

2. Chinese National Engineering Research Center for Petroleum and Natural Gas Tubular Goods, Baoji 721008, China

Abstract: The inhibition effect of *Pteris multifida Poir* Extractive (PMPE) on the corrosion of Q235 carbon steel in acidic pickling solutions (1 mol·L^{-1} HCl and 0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4) was investigated by using linear polarization, potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. The results showed that PMPE could effectively retard the steel corrosion in above-mentioned two acid solutions, and its inhibition mechanism is geometric covering effect. The inhibition efficiencies increased with an increase in the extractive concentration, and both the maximum efficiencies reached more than 85 % at 240 mg·L^{-1} PMPE。The adsorption action of PMPE molecules on the steel surface followed both the Langmuir and the Dhar-Flory-Huggins adsorption isotherms, and the calculated thermodynamics data indicated that it is a spontaneous mixed adsorption process, including both physisorption and chemisorption.

Keywords: Q235 carbon steel; *Pteris multifida Poir* Extractive; Corrosion inhibition; Linear

---

*基金项目：国家自然科学基金 (51361001)；楚雄师范学院学术骨干培养项目 (12YJGG02)

作者简介：陈文(1973-)，男，云南楚雄，博士，副教授，主要从事金属表面处理研究。邮箱：chenw@cxtc.edu.cn

polarization; Potentiodynamic polarization curves; Electrochemical impedance spectroscopy

1 前言

盐酸和硫酸是常用的工业酸洗液，用以去除金属设施表面的氧化层和锈蚀层。酸洗过程中通常添加缓蚀剂来减轻酸液对金属基底的侵蚀[1, 2]。目前酸洗缓蚀剂多采用复配型来增强其缓蚀效果[3, 4]。天然植物体中含有多种有机化学成分，对其利用具有来源广，成本低、易降解等优势，因此从植物体中获取金属缓蚀有效成分是开发环境友好缓蚀剂的一个重要途径。中国蕨类植物蕴藏量约占世界总数的 1/5[5]，而云南是中国蕨类植物资源最丰富的地区，约有 1500 种，种数占全国的 57.7 %，特有种类达 200 余种[6]。目前，对蕨类植物的研究多限于分类学和生命科学方向，而其在腐蚀领域的应用有待开发。凤尾草(*Pteris multifida Poir*) 为凤尾蕨科多年生草本植物，别名井栏边草，主要化学成分包括糖苷、有机酸和萜类等有机物物质[7,8]，其所含的极性基团可作为潜在的缓蚀剂吸附中心。一般来说，金属种类的不同及腐蚀环境的改变，同一缓蚀剂所表现出的缓蚀性能有较大差异。本工作采用超声水浸提取凤尾草有效成分作为缓蚀剂，主要利用电化学方法研究了凤尾草提取物在强酸环境下对 Q235 碳钢的缓蚀作用，并探讨了缓蚀分子在金属上的吸附行为，以期为植物提取物作为金属缓蚀剂的研究提供一定的实验依据。

2 实验方法

实验材质为 Q235 碳钢，化学成分(质量分数，%)为： C 0.12, Mn 0.35, Si 0.14, P 0.019, S 0.010, Fe 余量。实验用盐酸、硫酸、丙酮均为分析纯试剂。凤尾草采摘于云南楚雄紫溪山，洗净烘干，粉碎过 300 目筛，贮存备用。凤尾草提取液(PMPE)的制备过程：取 5 g 凤尾草粉样，加 100 mL 蒸馏水，50 ℃下超声浸提 0.5 h，真空抽滤后去除残渣，滤液用旋转蒸发仪旋蒸成浓缩液。粉样与残渣质量之差定为缓蚀剂总量，依此量计算浓缩液中提取物的含量。

电化学试验采用 CHI604E 电化学工作站进行，测试温度为 20 ℃，采用三电极体系，其中工作电极为环氧树脂封装的碳钢电极，辅助电极为铂电极，参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。工作电极裸露面为 1 cm^2，经打磨、脱脂、冲洗后放入待测溶液中，浸泡 1 小时待开路电位(E_{ocp})稳定后测试。线性极化法扫描区间为 −10 mV ~+10 mV (vs E_{ocp})，扫描速率为 0.1 mV/s ；动电位极化曲线扫描区间为−250 mV~+250 mV (vs E_{ocp})，扫描速率为 1 mV/s；两种极化法分别采用线性拟合和 Tafel 外推法得到相关参数。线性极化法缓蚀效率依下式计算：

$$\eta(\%) = (1 - R_p^0 / R_p) \times 100 \qquad (1)$$

式中 R_p 和 R_p^0 分别为碳钢在含有缓蚀剂的溶液和空白溶液中的极化电阻。动电位极化曲线法缓蚀效率依下式计算：

$$\eta(\%) = (1 - I_{corr} / I_{corr}^0) \times 100 \qquad (2)$$

其中 I_{corr} 和 I_{corr}^0 分别为碳钢在含有缓蚀剂的溶液和空白溶液中的腐蚀电流密度。

电化学阻抗图谱在 E_{ocp} 上施加 ±10 mV 的正弦波，扫描频率范围为 10^5~10^{-2} Hz。根据体系选择合适的等效电路，采用 Zsimpwin3.10 软件对阻抗数据拟合。缓蚀效率依下式计算：

$$\eta(\%) = \left(1 - R_{ct}^0 / R_{ct}\right) \times 100 \quad (3)$$

其中 R_{ct} 和 R_{ct}^0 分别是含有缓蚀剂的溶液和空白溶液中的电荷转移电阻。

失重实验碳钢试样(3 cm×3 cm×0.5 cm)表面处理过程同电化学实验，经干燥后用分析天平 (精度 1 mg) 称重。将 3 块碳钢片平行挂样于含不浓度 PMPE 的 1 mol·L^{-1} 盐酸和 0.5 mol·L^{-1} 硫酸中，并以空白的盐酸和硫酸作为对照。恒温控制 20 ℃下浸泡 8 h 后取出碳钢片，清除腐蚀产物后吹干称重。以 3 块平行试样的失重平均值计算碳钢的腐蚀速率 v_{corr}：

$$v_{corr} = (m_{corr}^0 - m_{corr}) / (S \times t) \quad (4)$$

其中 m_{corr}^0 和 m_{corr} 分别为碳钢片腐蚀前后的重量(g)；S 为碳钢片的表面积(m^2)；t 为腐蚀时间(h)。相应缓蚀效率依下式计算：

$$\eta(\%) = (1 - v_{corr} / v_{corr}^0) \times 100 \quad (5)$$

其中 v_{corr} 和 v_{corr}^0 分别为钢片在含有 ASE 和空白盐酸溶液中的腐蚀速率(g·m^{-2}·h^{-1})。

红外光谱 (FTIR) 测试采用 TENSOR 27 型红外光谱仪，波数范围为 400~4000 cm^{-1}。采用 S-3700N 型扫描电镜(SEM)观察 Q235 碳钢片浸泡后的形貌，场加速电压为 20 kV。

3 结果和讨论

3.1 线性极化

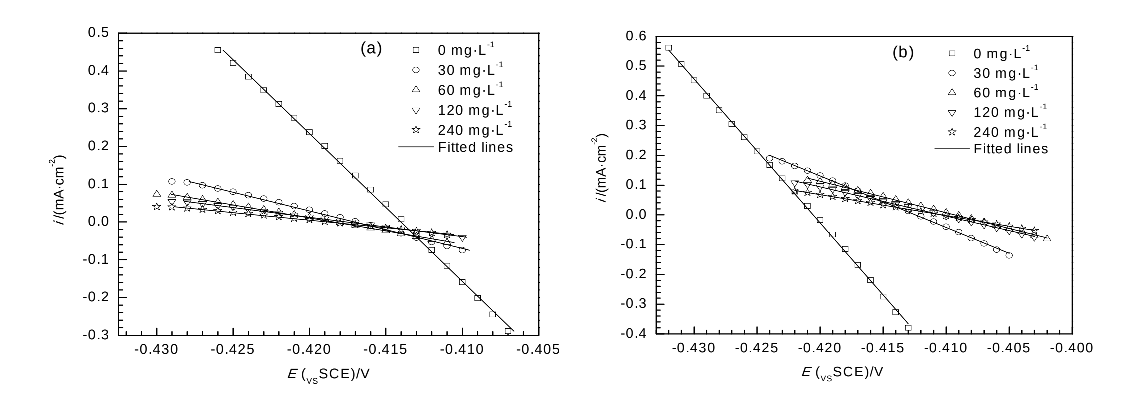


图 1. Q235 碳钢在含不同浓度 PMPE 的 1 mol·L^{-1} 盐酸和 0.5 mol·L^{-1} 硫酸中的线性极化图

Fig 1. Linear Polarization plots for Q235 carbon steel in 1 mol·L^{-1} HCl (a) and 1 mol·L^{-1} H_2SO_4 (b) solution containing various concentrations of PMPE, respectively.

图 1 为 20 ℃下 Q235 碳钢电极在含有不同浓度凤尾草提取物(PMPE)的 1 mol·L^{-1} HCl 和 0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液中的线性极化图。相关电化学参数及计算的缓蚀率 η(%)列于表 1。由图 1 和表 1 可知，随着盐酸和硫酸溶液中 PMPE 浓度的增大，开路电位无明显变化，电

极表面腐蚀反应极化电阻均逐渐增大，相应缓蚀效率逐渐升高。当 PMPE 浓度增加到 240 mg·L^{-1} 时，在 1 mol·L^{-1} 盐酸和 0.5 mol·L^{-1} 硫酸中的缓蚀效率分别达到 89.8 %和 85.4 %，说明 PMPE 对碳钢的腐蚀起到了较好的抑制作用。两种腐蚀介质相比，相同浓度的 PMPE 在盐酸中对碳钢电极的腐蚀抑制作用更为明显。

表 1. Q235 碳钢在含不同浓度 PMPE 的 1 mol·L^{-1} 盐酸和 0.5 mol·L^{-1} 硫酸中的线性极化结果

Table 1. Linear polarization parameters Q235 carbon steel in 1 mol·L^{-1} HCl and 1 mol·L^{-1} H_2SO_4 solution containing various concentrations of PMPE, respectively.

Media	C_{PMPE} /(mg·L^{-1})	E_{ocp} /mV	R_p /(μA·cm^{-2})	η /%
HCl	0	-417	25.6	
	30	-420	100.9	78.6
	60	-421	145.5	82.4
	120	-420	194.8	86.9
	240	-421	250.2	89.8
H_2SO_4	0	-423	20.6	
	30	-415	57.6	64.2
	60	-412	94.2	78.1
	120	-413	101.7	79.7
	240	-413	141.2	85.4

3.2 动电位极化曲线

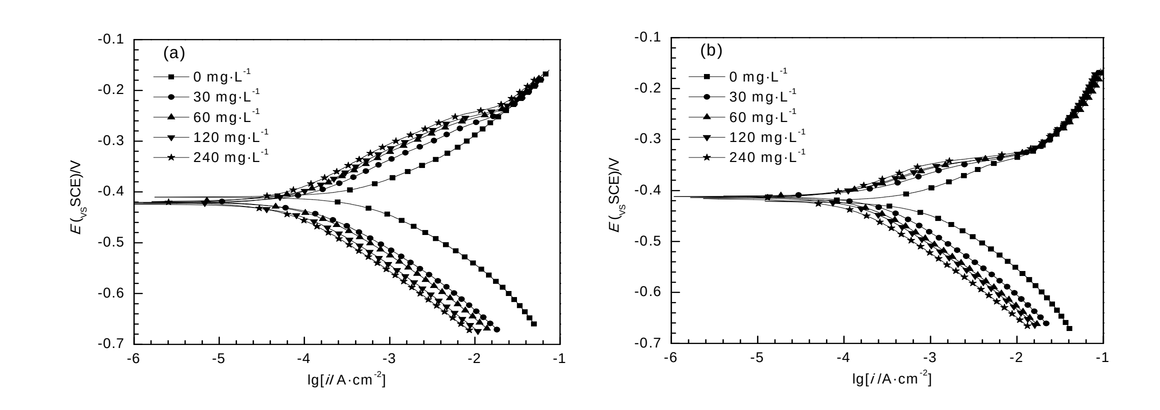


图 2. Q235 碳钢在含不同浓度 PMPE 的 1 mol·L^{-1} 盐酸和 0.5 mol·L^{-1} 硫酸中的动电位极化图

Fig 2. Potentiodynamic polarization curves for Q235 steel in 1 mol·L^{-1} HCl (a) and 1 mol·L^{-1} H_2SO_4 (b) solution containing various concentrations of PMPE, respectively.

图 2 为 20 ℃下 Q235 碳钢电极在含有不同浓度风尾草提取物(PMPE)的 1 mol·L^{-1} HCl 和 0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液中的动电位极化曲线，拟合后的电化学参数及缓蚀率见表 2。由图表可见，与空白溶液相比，加入 PMPE 后碳钢自腐蚀电位（E_{corr}）变化幅度不显著；两种介质中阴、阳支曲线均随 PMPE 浓度的增大向低电流密度方向移动；阴、阳极塔菲尔斜率（b_c 和 b_a）无较大变化，但自腐蚀电流密度（I_{corr}）明显降低，说明 PMPE 对钢在两种酸中的缓

蚀作用机理为“几何覆盖效应”[9]；即 PMPE 中的缓蚀剂分子在钢表面的吸附减少了腐蚀反应活性点数目，从而降低了腐蚀反应速率，但对阳极钢的溶解和阴极氢气析出的反应机理并无实质性影响。表 2 中 PMPE 的缓蚀率均随其浓度的增大而增大，最高缓蚀率都接近 90 %，与线性极化结果吻合。

表 2. 碳钢在含不同浓度缓蚀剂的盐酸和硫酸中的动电位极化曲线参数及缓蚀效率

Table 2. Polarization parameters for Q235 steel in 1 mol·L^{-1} HCl and 0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 solution containing various concentrations of PMPE, respectively.

Media	C_{PMPE} /(mg·L^{-1})	E_{corr} /mV	b_a /(mV·dec^{-1})	$-b_c$ /(mV·dec^{-1})	I_{corr} /(μA·cm^{-2})	η /%
HCl	0	-410	96.3	106.5	536.1	
	30	-421	81.1	99.7	115.9	78.4
	60	-419	78.4	101.7	85.4	84.1
	120	-424	87.6	92.4	70.2	86.9
	240	-422	83.4	100.6	55.4	89.7
H_2SO_4	0	-421	76.4	116.4	706.8	
	30	-411	56.7	126.3	216.3	69.4
	60	-412	49.1	112.2	128.6	81.8
	120	-414	47.0	110.9	108.8	84.6
	240	-416	50.0	110.2	83.3	88.2

3.3 电化学阻抗谱

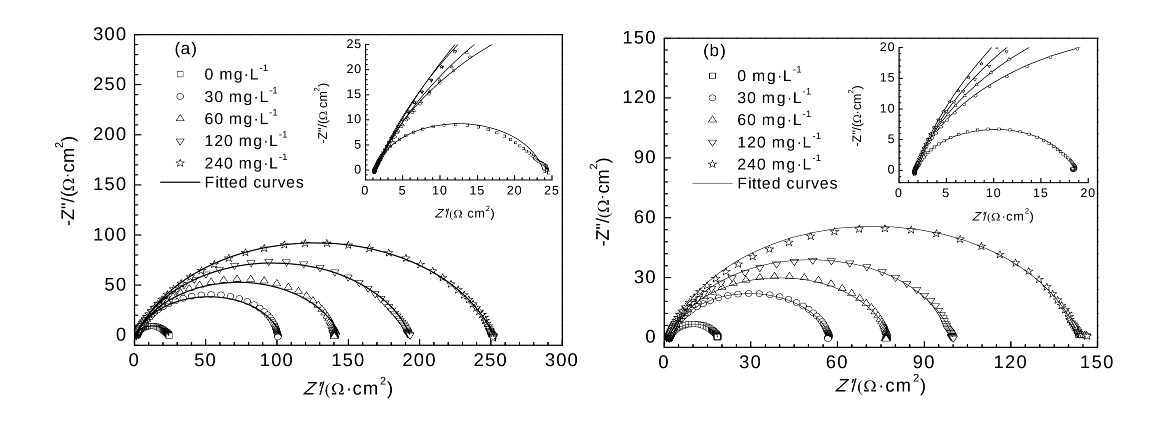


图 3. Q235 碳钢在含不同浓度 PMPE 的 1 mol·L^{-1} 盐酸和 0.5 mol·L^{-1} 硫酸中的的 Nyquist 图

Fig 3. Nyquist plots for Q235 steel in 1 mol·L^{-1} HCl (a) and 0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 (b) solution containing various concentrations of PMPE, respectively.

图 3 为 20 ℃下 Q235 碳钢电极在含有不同浓度凤尾草提取物(PMPE)的 1 mol·L^{-1} HCl 和 0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液中的 Nyquist 图。由图可以看出，添加 PMPE 后碳钢 Nyquist 图的形状均与空白溶液相同，仅包含一个被压缩的容抗弧，意味着电极反应均受界面双电层和电子转移电阻的弛豫过程控制[10]；这与极化方法所得结论一样，即 PMPE 的加入并没有改变钢腐蚀反应机理。容抗弧圆心在图谱实轴之下，与碳钢腐蚀过程中电极界面的异质性、粗糙

度等引起的弥散效应相关[11]；与空白溶液中的碳钢电极相比，随着 PMPE 浓度的增大，容抗弧的半径均明显变大，意味着金属界面上电荷转移电阻增大，电子传输过程变得困难。结合阻抗图谱特征与体系环境，拟合所用等效电路采用图 4。图中 *CPE* 为替代双电层电容进行拟合的常相角元件。*CPE* 对应的阻抗依下式可得[12]：

$$Z_{\mathrm{CPE}} = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (6)$$

其中 Y_0 和 n 分别为相应的阻抗模数和弥散指数；ω 是角频率($\omega = 2\pi f$)，j 是虚数单位($j^2 = -1$)。根据拟合得到的 Y_0 及 R_{ct} 的值，由下式可获得相应的双电层电容(C_{dl})[13]。

$$C_{\mathrm{dl}} = (Y_0 R_{\mathrm{ct}}^{1-n})^{1/n} \quad (7)$$

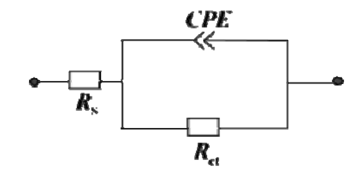


图 4. 等效电路图

Fig 4. Equivalent circuit model

(R_s, solution resistance; *CPE*, constant phase element; R_{ct}, charge transfer resistance)

图 3 中的阻抗数据拟合后的电化学参数及缓蚀效率列于表 3。可以看到，两种酸液中随着 PMPE 浓度的增大，电荷转移电阻逐渐增大，相应缓蚀率升高；同时双电层电容减少，表明介电常数较小的 PMPE 有机分子逐渐取代吸附在碳钢表面介电常数大的水分子，PMPE 的浓度越大，则其在钢表面的覆盖度越高，腐蚀反应越难进行。从阻抗数据计算的缓蚀效率和线性极化及和极化曲线测试得到的结果相似，同种浓度的 PMPE 在盐酸中对 Q235 碳钢的缓蚀性能优于其在硫酸中，这可能与其在两种酸中吸附覆盖度的大小或吸附方式不同有关。

表 3. Q235 碳钢在含不同浓度 PMPE 的 1 mol·L^{-1} 盐酸和 0.5 mol·L^{-1} 硫酸中的阻抗拟合结果

Table 3. Impedance parameters for Q235 steel in 1 mol·L^{-1} HCl and 1 mol·L^{-1} H_2SO_4 solution containing different concentrations of PMPE, respectively.

Media	C_{PMPE} /(mg·L^{-1})	*CPE* /(10^6×S^n·Ω·cm^{-2})	*n*	C_{dl} /(μF·cm^{-2})	R_{ct} /(Ω·cm^2)	*η* /%
HCl	0	907	0.873	515.	22.6	
	30	504	0.825	268	101.5	77.7
	60	465	0.810	246	142.8	84.2
	120	342	0.821	189	191.9	88.2
	240	323	0.809	178	250.2	91.0
H_2SO_4	0	998	0.857	505	16.8	
	30	449	0.851	235	55.7	69.8
	60	490	0.836	258	76.4	78.0
	120	335	0.856	189	98.0	82.9

240	264	0.849	145	141.8	88.2

3.4 失重实验

表 4 为 20 ℃下失重挂样法测得的 Q235 碳钢在含不同浓度 PMPE 的 1 mol·L-1 盐酸和 0.5 mol·L-1 硫酸中的腐蚀速率和计算的缓蚀效率。

表 4. Q235 碳钢在含不同浓度 PMPE 的 1 mol·L^{-1} 盐酸和 0.5 mol·L^{-1} 硫酸中的腐蚀失重数据

Table 4. Weight loss analysis of Q235 steel corrosion in 1 mol·L^{-1} HCl and 0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 solution containing different concentrations of PMPE, respectively.

C_{PMPE} /(mg·L^{-1})	HCl		H_2SO_4	
	v_{corr} /(g·m^{-2}·h^{-1})	η /%	v_{corr} /(g·m^{-2}·h^{-1})	η /%
0	8.792		9.513	
30	2.641	70.0	3.533	62.7
60	1.963	77.7	2.044	78.5
120	1.318	85.0	1.273	86.6
240	0.857	90.3	0.984	89.7

由表 4 中数据可见，随着盐酸和硫酸溶液中 PMPE 浓度的增加，Q235 碳钢样片的腐蚀速率明显下降，相应缓蚀效率逐渐增加。在 20 ℃下，碳钢在空白盐酸和空白硫酸中腐蚀速率分别为 8.792 g·m^{-2}·h^{-1} 和 9.513 g·m^{-2}·h^{-1}；当 PMPE 浓度增加到 240 mg·L^{-1} 时，钢片的腐蚀速率分别降低为 0.857 g·m^{-2}·h^{-1} 和 0.984 g·m^{-2}·h^{-1}，缓蚀效率分别达到 90.3 %和 89.7 %。这进一步证实了电化学试验的结果，即 PMPE 对 Q235 碳钢在两种酸液中的腐蚀均具有较强的抑制作用。

3.5 吸附行为研究

有机缓蚀剂对金属的缓蚀作用来自于其在金属/溶液界面上的吸附，缓蚀分子的吸附不仅改变金属表面双电层结构，覆盖度的大小则影响金属腐蚀反应的速率，其吸附行为可借助于吸附等温式描述。假设 PMPE 分子在 Q235 碳钢表面的吸附符合 Langmuir 吸附等温式[14]：

$$c_{inh}/\theta = 1/K_{ads} + c \quad (8)$$

其中覆盖度 θ 采用 EIS 得到的缓蚀率 η(%)表示；c_{inh} 为缓蚀剂浓度(mg·L^{-1})；K_{ads} 为吸附平衡常数(L·mg^{-1})，其值的热力学意义可表示为[15]：

$$K_{ads} = 1/c_{solvent} \times \exp(-\Delta G^0_{ads} / RT) \quad (9)$$

其中 $c_{solvent}$ 为溶剂水的浓度(1×10^6 mg·L^{-1})，ΔG^0_{ads} 为吸附过程标准吉布斯自由能变化值(kJ·mol^{-1})。由式(8) 拟合的结果如图 5(a)所示。由图可见，c_{inh}/θ 与 c_{inh} 呈较好的直线关系，确定系数 R^2(表 4)和斜率均接近于 1，说明两种介质中 PMPE 分子在碳钢表面均符合 Langmuir 单分子层吸附模型，但其斜率偏离 1 则说明吸附分子之间可能存在作用力或并非均匀吸附。

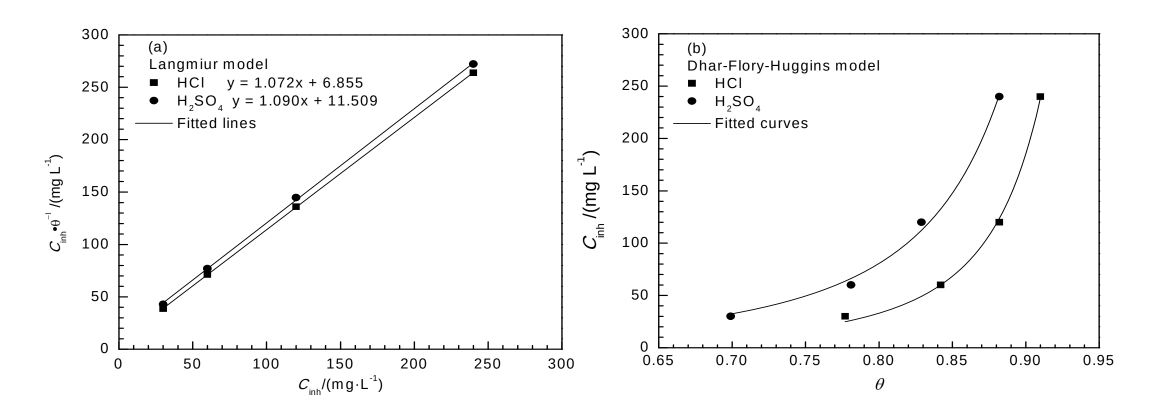


图 5. Langmuir 和 Dhar-Flory-Huggins 吸附等温线

Fig 5. Langmuir (a) and Dhar-Flory-Huggins (b) adsorption isotherms

缓蚀剂分子在碳钢表面的吸附过程是通过取代界面上吸附的水分子来完成[16]：

$$\mathrm{Inh_{(sol)}} + x\mathrm{H_2O_{(ads)}} \leftrightarrow \mathrm{Inh_{(ads)}} + x\mathrm{H_2O_{(sol)}} \tag{10}$$

其中，$Inh_{(sol)}$和 $Inh_{(ads)}$分别是溶液中和吸附在金属表面的缓蚀剂分子；$H_2O_{(ads)}$和 $H_2O_{(sol)}$分别是在金属表面吸附和脱附的水分子，x 表示被有机分子取代的水分子的个数。为研究 PMPE 中的缓蚀剂分子与水分子的取代过程，采用 Dhar-Flory-Huggins 等温吸附式[17]：

$$K_{ads} \cdot c_{inh} = \theta \times \exp(1-X)(1-\theta)^{-x} \tag{11}$$

数据处理后的结果如图 5(b)所示，拟合结果及计算的 ΔG^{θ}_{ads} 列于表 5。由图表可知，根据两种吸附模型计算的 ΔG^{θ}_{ads} 值均为负，且在−20~−40 kJ·mol^{-1}之间，说明 PMPE 缓蚀分子吸附具有自发性，缓蚀剂分子与金属表面之间既有静电引力，又有化学键力的相互作用，属于同时包含物理吸附和化学吸附的混合型吸附过程[18]；盐酸介质中的 ΔG^{θ}_{ads} 值更负而吸附平衡常数 K_{ads} 更大，说明在盐酸中缓蚀分子在钢表面的吸附更为牢固，化学吸附成分更多；表中 x 值说明平均每个缓蚀分子的吸附将导致 2 个左右的水分子从碳钢表面脱附。

表 5. Langmuir 和 Dhar−Flory−Huggins 吸附模型的拟合参数

Table 5. Fitted parameters from Langmuir and Dhar−Flory−Huggins models

Media	Adsorption isotherm model	R^2	K_{ads} /(L·mg^{-1})	x	ΔG^{θ}_{ads} /(kJ·mol^{-1})
HCl	Langmiur	0.999	0.146		−29.0
	Dhar−Flory−Huggins	0.998	0.271	2.32	−30.5
H_2SO_4	Langmiur	0.999	0.086		−27.7
	Dhar−Flory−Huggins	0.994	0.085	1.90	−27.7

3.6 红外图谱

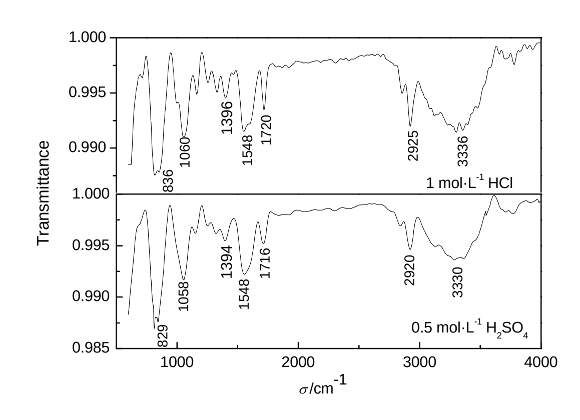


图 6. PMPE 吸附膜层的红外图谱

Fig 6. FTIR spectrum of adsorption film of PMPE

图 6 为 Q235 碳钢试片在含 30 mg·L^{-1} 凤尾草提取物的两种酸液中浸泡 1 小时后的表面红外光谱。由图可见，两种红外图谱的吸收峰极为相似，说明在盐酸和硫酸溶液中，碳钢表面 PMPE 吸附膜层所含的物质基本一致。波数在 3300～3336 cm^{-1} 处的应为 O−H 或 N−H 伸缩振动峰；2852~2921 cm^{-1} 是芳环中 C−H 伸缩振动峰；1548~1720 cm^{-1} 归属于 C=O 和 C=C 伸缩振动峰；1394~1396 cm^{-1} 处可能为 O−H 弯曲振动峰；1058~1060 cm^{-1} 处为 C−O 或 C−H 伸缩振动峰；829~836 cm^{-1} 处应归于芳环中 C−H 面外弯曲振动峰。这些特征峰的存在说明 PMPE 吸附膜中可能含有糖苷、有机酸等有机物质。

3.7 表面形貌分析

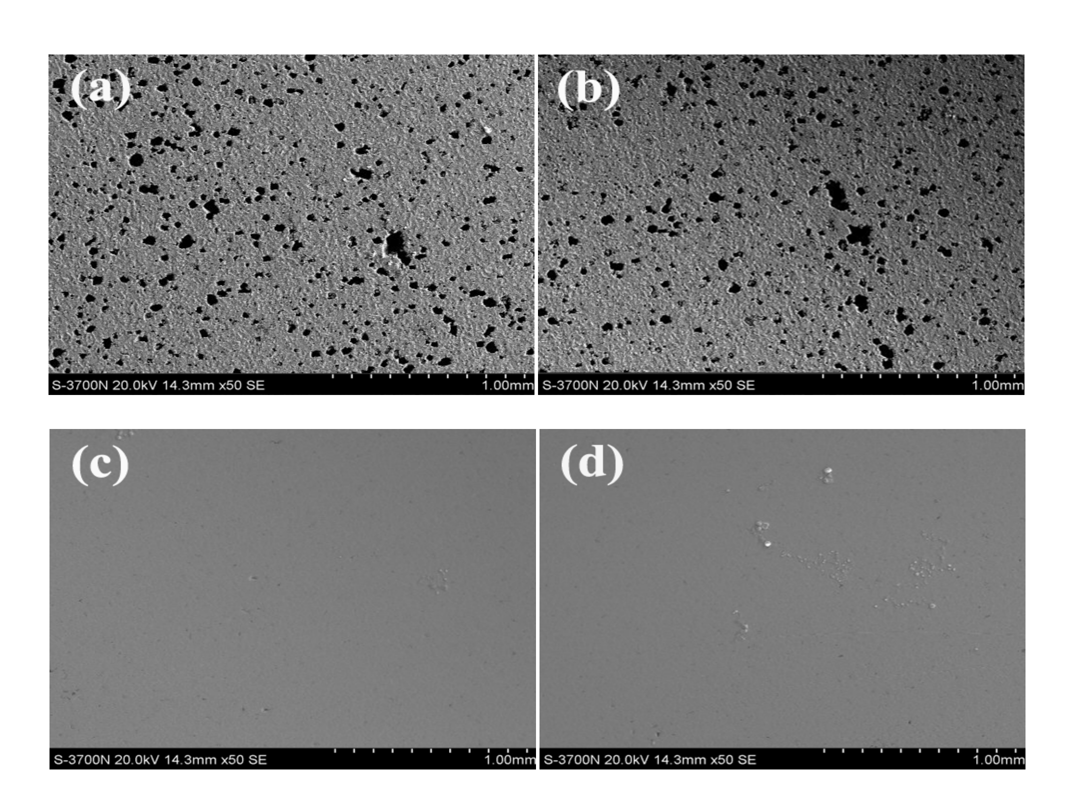


图 7. Q235 碳钢片在盐酸和硫酸中浸泡 2h 后的表面 SEM 像

Fig 7. SEM morphologies of Q235 steel after immersion of 2 h in 1 mol·L^{-1} HCl (a,c) and 1 mol·L^{-1} H_2SO_4 (b,d) solution without and with 240 mg·L^{-1} PMPE, respectively.

图 7 为 Q235 碳钢试片在空白和添加 240 mg·L^{-1} 凤尾草提取物的酸液中浸泡 2h 后的表面 SEM 像。浸泡过程中可发现在空白盐酸和硫酸中钢表面聚集较多气泡，气体大量逸出，表面很快发黑变暗，添加 PMPE 的溶液中钢片表面粘附少量气泡，表面颜色至取出时无明显变化。图 7 中 Q235 碳钢试片在空白盐酸和硫酸中的腐蚀程度较严重，表面粗糙且有较多蚀坑；而在添加 PMPE 的盐酸和硫酸溶液中腐蚀程度轻微，表面较平滑，仅有少量点蚀和腐蚀堆积物，说明 PMPE 分子对碳钢在两种酸液中的腐蚀均具有较强的抑制作用。

4 结论

(1) 凤尾草提取物对 Q235 碳钢在盐酸和硫酸中的阴阳极腐蚀反应均有明显抑制作用，缓蚀机理为“几何覆盖效应”。

(2) 凤尾草提取物的缓蚀效率随浓度增加而增大，实验条件下两种酸液中的最高缓蚀率均达 85 %以上。

(3) 两种酸液中凤尾草提取物的缓蚀分子在 Q235 碳钢表面的吸附具有自发性，同时包含物理吸附和化学吸附，且满足 Langmuir 和 Dhar-Flory-Huggins 吸附模型。

参考文献

[1] Zhang T S. Corrosion inhibitor[M]. Beijing, Chemical Industry Press, 2001

（张天胜. 缓蚀剂[M]. 北京：化学工业出版社, 2001）

[2] Zhang L T, S R Chao, S S Dai, et al. Corrosion inhibition performance and mechanism of (1-tetradecyl-1h-[1,2,3]triazol-4-yl)-methanol[J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2014, 26(4): 329（张太亮，曹舒然，戴姗姗等. 1-十四烷基-4-羟甲基-1，2，3-三唑盐酸缓蚀剂的性能及机理研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(4): 329）

[3] Liu J P, Miao Y X, Zhou X X, Inhibition performance of composite imidazoline pickling inhibitor[J]. Mater. Prot., 2005, 38(8): 21

（刘建平，苗永霞，周晓湘. 复配咪唑啉类酸洗缓蚀剂的缓蚀性能研究[J]. 材料保护, 2005, 38(8): 21）

[4] Wang Y L, LI H Y, Fang H X, et al. Corrosion inhibition performance of a new solid compound inhibitor for 20 carbon steel in pickling solutions[J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2015, 27(3): 243

(王永垒，李海云，方红霞等. 新型固体复合缓蚀剂对20碳钢在酸洗液中的缓蚀性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(3): 243)

[5] Wu Z H, Qin R C. Fern family and genera of China[M]. Beijing, Science Press, 1991

(吴兆洪，秦仁昌. 中国蕨类植物科属志[M]. 北京:科学出版社, 1991)

[6] Fang Y S, Yang X Q, Liu J Y, et al. Total flavonoid contents of 32 kinds of fern plants in Yunnan province[J]. J. Yunnan Univ.(Nat. Sci. Ed.) , 2008, 30(4): 401

(方云山, 杨雪琼, 刘劲芸等. 32 种云南蕨类植物中的总黄酮测定[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2008, 30(4): 401)

[7] OuYang D W, Yang P M, Kong D Y. Chemical Constituents from *Pteris multifida Poir*[J]. Chin. J.Pharm., 2008, 39(12): 898

(欧阳丹薇, 杨培明, 孔德云. 凤尾草化学成分的研究[J]. 中国医药工业杂志, 2008, 39(12): 898)

[8]

Wang W S, Wang Z Q, Zhou Y W. Studies on chemical constituents from *Pterismultifida*[J]. Chin. Trad. Herbal Drugs, 2008, 31(8): 1165

(王文蜀, 王志骞, 周亚伟. 凤尾草化学成分研究[J]. 中药材 2008, 31(8): 1165)

[9] Chao C N. Principles of electrochemistry of corrosion (the second edition)[M]. Beijing, Chemical Industry Press, 2004

(曹楚南. 腐蚀电化学原理(第二版)[M]. 北京:化学工业出版社, 2004)

[10] Solmaz R. Investigation of corrosion inhibition mechanism and stability of VitaminB1 on mild steel in 0.5 M HCl solution[J]. Corros. Sci., 2014, 81: 75

[11] Lebrini M, Lagrenée M, Vezin H, et al. Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in normal hydrochloric acid solution by some new macrocyclic polyether compounds[J]. Corros. Sci., 2007, 49(5): 2254.

[12] Ebrahimi N, Momeni M, Kosari A, et al. A comparative study of critical pitting temperature (CPT) of stainless steels by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic and potentiostatic techniques[J]. Corros. Sci., 2012, 59: 96

[13] Popova A, Raicheva S, Sokolova E, Christov M. Frequency dispersion of the interfacial impedance at mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives[J]. Langmuir, 1996, 12(8): 2083

[14] Umoren S A, Gasem Z M, Obot I B. Natural products for material protection: inhibition of mild steel corrosion by date palm seed extracts in acidic media[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2013, 52(42): 14855−14865.

[15] Hamdy H H. Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives Part II: Time and temperature effects and thermodynamic treatments[J]. Electrochim. Acta, 2007, 53(4): 1722

[16] Naderi E, Jafari A H, Ehteshamzadeh M, et al. Effect of carbonsteel microstructures and molecular structure of two new Schiff base compounds on inhibition performance in 1 M HCl solution by EIS[J]. Mater. Chem. Phys., 2009, 115(2-3): 852

[17] Dhar H P, Conway B E, Joshi K M. On the form of adsorption isotherms for substitutional adsorption of molecules of different sizes[J]. Electrochim. Acta,1973, 18(11): 789

[18] Yurt A, Ulutas S, Dal H. Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases[J]. Appl. Surf. Sci., 2006, 253(2): 919